

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256339

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C07D311/58
C07D405/12
C07D407/12
C09K 19/34

(21)Application number : 05-049262

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
SAGAMI CHEM RES CENTER

(22)Date of filing : 10.03.1993

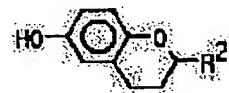
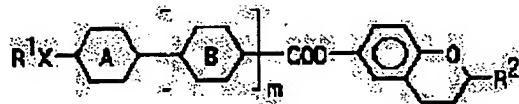
(72)Inventor : TAKEHARA SADAO
TAKATSU HARUYOSHI
NAKAMURA KAYOKO
HIYAMA TAMEJIROU
KUSUMOTO TETSUO
SATO KENICHI

(54) CHROMAN DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new chroman derivative having chemical stability and excellent compatibility with nematic liquid crystals widely in use at present and extremely useful as a constituent material for light-switching element for display.

CONSTITUTION: The compound of formula I [R1 is 1-18C alkyl or alkenyl both of which may have substituent; rings A and B are 1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene (which may be substituted with F), pyrimidin-2,5-diyl, pyridin-2,5-diyl, pyrazin-2,5-diyl or 1,3-dioxan-2,5-diyl; (m) is 0 or 1; R2 is 1-12C alkyl], e.g. 2-butyl-6-(trans-4-propylcyclohexyl)carbonyloxychroman. The compound of formula I can be produced e.g. by reacting a 2-alkyl-6-hydroxychroman of formula II with a carboxylic acid derivative of formula III in the presence of a condensation agent. The compound of formula I is useful also as a constituent component for SC matrix liquid crystal of a ferroelectric liquid crystal.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the liquid crystal constituent containing the new molecular entity and it which are a chroman derivative useful as an electro-optics-liquid crystal display ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] A liquid crystal display component is used for various measuring equipment including a clock and a calculator, the panel for automobiles, a word processor, an electronic notebook, a printer, a computer, television, etc. as a liquid crystal display method, TN (nematic [twist and]) mold, a STN (super-twist -- nematic) mold, DS (dynamic light scattering) mold, GH (guest host) mold, or FLC (ferroelectric liquid crystal) is in the typical thing. Moreover, the conventional static drive also as a drive method to a multiplexer drive becomes general, and, a simple matrix method and recently, the active-matrix method is put further in practical use.

[0003] Although various properties are further demanded according to the application, the above-mentioned means of displaying, a drive method, and a compound with which are independently satisfied of many such properties are not known for the liquid crystal ingredient used for these. Therefore, although it is the actual condition which many compounds are mixed and is used as a liquid crystal constituent, in order to obtain the constituent excellent in many properties, it is necessary to carry out variety mixing of the liquid crystal compound which has the description, respectively as much as possible.

[0004] Generally, a liquid crystal compound has the molecular structure which consists of a main frame (core) and a side chain (end group), and a main frame consists of connection radicals a ring structure and if needed further. As a ring structure, in addition to monocycles, such as the benzene ring, a cyclohexane ring, a pyrimidine ring, a pyridine ring, and a dioxane ring, the condensed rings, such as a naphthalene ring, a decalin ring, and a benzoxazole ring, can be included, and many things are known by until.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the various above-mentioned liquid crystal display methods, TN mold and the STN mold serve as the current mainstream. Although based on the liquid crystal ingredient used for this method also at an application, it is called for as an important property in common that the temperature requirement of a nematic phase is wide and that a threshold electrical potential difference is low. Moreover, in order to obtain the large vision range, it is required for a refractive-index anisotropy (Δn) not to be so large. However, a limitation is in this TN mold and the number of scanning lines used at a STN mold display for the so-called cross talk phenomenon, and the above highly minute display is impossible to some extent.

[0006] On the other hand, although display grace was raised and the high definition display was attained by using an active-matrix drive method, this method has very high cost and has the fault that large-area-izing is difficult. Therefore, the ferroelectric liquid crystal display attracts attention by the cheap simple matrix drive method as means of displaying which can be displayed large area highly minute.

[0007] In this means of displaying, unlike a nematic liquid crystal, a chiral smectic (usually chiral smectic C) liquid crystal constituent is used, but high-speed responsibility is thought as important in such means of displaying. Although the liquid crystal ingredient of a chiral smectic C liquid crystal constituent (it abbreviates to SC* liquid crystal constituent hereafter) is prepared by generally adding an optical activity liquid crystal compound as a chiral dopant to this by using achiral smectic C liquid crystal as parent liquid crystal, as parent liquid crystal, it is important that the temperature requirement of a smectic C phase is wide and that it is especially low viscosity.

[0008] As a liquid crystal ingredient used for TN mold and STN mold means of displaying, without reducing the liquid crystal phase transition temperature of a constituent, the technical problem which this invention tends to solve reduces a threshold electrical potential difference effectively, and is to offer the compound which can moreover make Δn small.

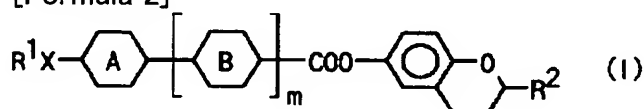
[0009] Furthermore, as a component of a ferroelectric liquid crystal, viscosity is low, and the temperature requirement of a smectic C phase is wide, or it is in offering the liquid crystal compound which does not narrow the temperature requirement of the smectic C phase of a constituent by addition.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is a general formula (I), in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0011]

[Formula 2]



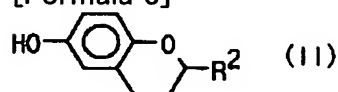
[0012] (Among a formula, although R1 expresses the alkyl group or alkenyl radical of the shape of a straight chain of the carbon atomic numbers 1-18 which may be permuted, and the letter of branching, the straight chain-like alkyl group or alkenyl radical of the carbon atomic numbers 1-12 is desirable, and especially the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12 is desirable.) X expresses single bond or -O- and m expresses 0 or 1. 1, 4-phenylene group by which Ring A and Ring B may be permuted in independent with 1, 4-cyclo hexylene radical, one piece, or two fluorine atoms, respectively, Although a pyrimidine -2, 5-diyl radical, a pyridine -2, 5-diyl radical, pyrazine -2, 5-diyl radical, 1, the 3-dioxane -2, and 5-diyl radical are expressed It is desirable that it is 1 and 4-phenylene group by which Ring A and Ring B may be permuted with 1 and 4-cyclo hexylene radical, one piece, or two fluorine atoms. Moreover, when Ring A is 1 and 4-cyclo hexylene radical, as for X, it is desirable that it is single bond. Although R2 expresses the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12, the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8 is desirable.

[0013] Moreover, especially as a nematic liquid crystal ingredient, R1 is the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 1-7 in a general formula (I). It is desirable to fulfill either of that both the ring A and the ring B are 1 and 4-cyclo hexylene radicals or R2 being the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 1-5, and it sets to a general formula (I) as a ferroelectric liquid crystal ingredient. It is desirable that R1 is the straight chain-like alkyl group of the carbon atomic numbers 5-12.

[0014] The compound of the general formula (I) of this invention is a general formula (II).

[0015]

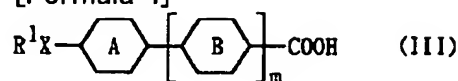
[Formula 3]



[0016] (--- R2 expresses the same semantics also in a general formula (I) among a formula.) --- the 2-alkyl-6-hydroxychroman and the general formula (III) which are expressed

[0017]

[Formula 4]

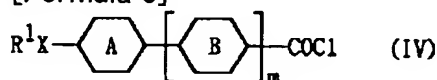


[0018] (— R1, X, Ring A, and Rings B and m express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.) — it can obtain by making the carboxylic-acid derivative expressed react to the bottom of condensing agent existence.

[0019] Or it is a general formula (IV) by chlorination agents, such as a thionyl chloride, about the carboxylic-acid derivative of a general formula (III).

[0020]

[Formula 5]



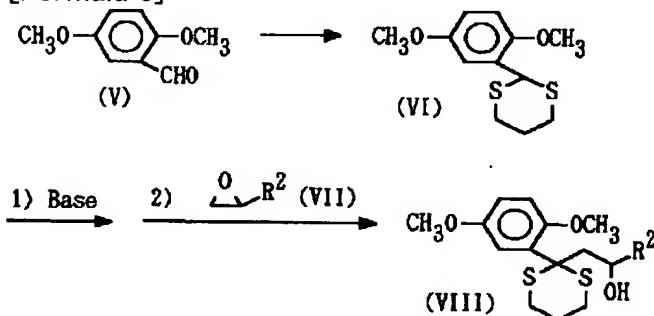
[0021] (— R1, X, Ring A, and Rings B and m express the same semantics also in a general formula (I) among a formula.) — it can consider as the acid chloride expressed and can obtain also by making the compound of this and a general formula (II) react to the bottom of alkali existence, such as a pyridine.

[0022] The carboxylic-acid derivative of a general formula (III) used as an intermediate product here is a compound generally used, and the part is marketed and can also manufacture the other thing easily by the well-known approach from a commercial compound.

[0023] Moreover, although the compound of the general formula (II) of another side is a new compound and this invention also offers this compound, the compound of this general formula (II) is the following, and can be made and manufactured.

[0024]

[Formula 6]

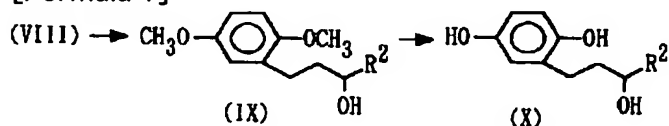


[0025] (R2 expresses the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)

Carry out dithio acetalization of 2 expressed with a general formula (V), and the 5-dimethoxy benzaldehyde (marketed) by propane dithiol, make the dithiane derivative of the obtained general formula (VI) into an anion by the strong base, it is made to react with the oxirane derivative of a general formula (VII), and the dithiane (2-hydroxyalkyl) derivative of a general formula (VIII) is obtained.

[0026]

[Formula 7]

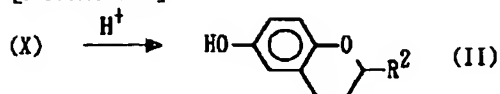


[0027] (R2 expresses the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)

Next, the compound of a general formula (VIII) is desulfurized in reduction with a Raney nickel catalyst, and it considers as the alcohol of a general formula (IX), it demethylates by an aluminum chloride-dimethyl sulfide etc. further, and the triol of a general formula (X) is obtained.

[0028]

[Formula 8]



[0029] (R2 expresses the same semantics also in a general formula (I) among a formula.)

The compound of this general formula (X) can be made to be able to cyclize under acid-catalyst existence, and the chroman derivative of a general formula (II) can be obtained.

[0030] The example of representation of a compound expressed with the general formula (I) manufactured thus is hung up over the 1st table.

[0031]

[Table 1]

第 1 表

$\text{R}^1\text{X}-\text{A}-\left[\text{B}\right]_m-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^2 \quad (\text{I})$				
No.	R^1X	$-\text{A}-\left[\text{B}\right]_m-$	R^2	相転移温度 (°C)
1	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$-\text{H}-$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	39 (Cr→N) 57.5 (N-I)
2	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	62 (Cr→SC) 155 (SC-SA) 168 (SA-N) 188 (N-I)
3	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	44 (Cr→N) 79 (N-I)
4	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$-\text{H}-$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	36 (Cr→SA) 45 (SA-N) 74 (N-I)

[0032] (front Naka and Cr -- a crystal phase -- SC -- a smectic C phase -- N expresses a nematic phase and, as for I, SA expresses an isotropic liquid phase for a smectic A phase, respectively.)

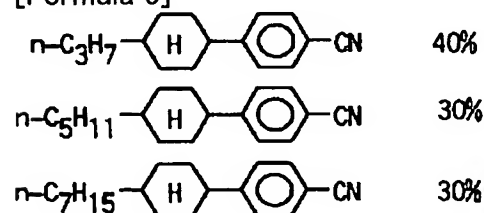
It is clear from the 1st table that the compound's expressed with a general formula (I) a large temperature requirement shows a liquid crystal phase, and a nematic phase is moreover shown.

[0033] Although the compound of the general formula (I) of this invention is usually obtained as racemic modification when manufacturing by the above-mentioned approach, the compound of this general formula (I) can be used by adding to various liquid crystal constituents with racemic modification.

[0034] The compound of (No.1) is suitable among the 1st table as a constituent of TN mold and the nematic liquid crystal constituent for a STN mold display. For example, parent liquid crystal by which the current general purpose is carried out as a nematic liquid crystal ingredient (A)

[0035]

[Formula 9]



[0036] (— a cyclohexane ring expresses a trans configuration among a formula, and “% of the weight” is expressed “%”) — the nematic phase was shown below 50.5 degrees C, the dielectric constant anisotropy ($\Delta\epsilon$) was 12.0, the refractive-index anisotropy (Δn) was 0.117, and the threshold electrical potential difference (V_{th}) of TN cel produced using this was 1.50V.

[0037] This parent liquid crystal (A) The liquid crystal constituent (M-1) which consists of 25 % of the weight of compounds which reach 75% of the weight (No.1) was prepared. The upper limit temperature of the nematic phase of (M-1) was 49 degrees C, Δn is 0.099 and $\Delta\epsilon$ became small with 9.7. Although $\Delta\epsilon$ was small about 20% when the cel was similarly produced using this constituent, V_{th} fell about 10% from 1.38V and parent liquid crystal (A).

[0038] A threshold electrical potential difference [in / generally / the liquid crystal display of TN mold] (V_{th}) is a formula (1).

[0039]

[Equation 1]

$$V_{th} = k\sqrt{K / \Delta \epsilon}$$

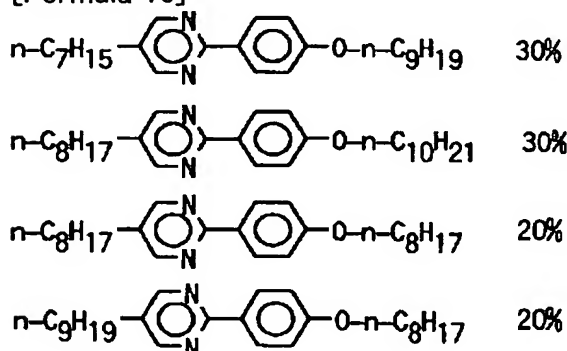
[0040] (— k expresses a proportionality constant among a formula and K expresses an elastic coefficient, respectively.) — although expressed, it is thought from this formula that the elastic coefficient of the compound of (No.1) is quite small. Thus, without reducing most nematic phase upper limit temperature of parent liquid crystal by adding the compound of (No.1), it is possible to reduce a threshold electrical potential difference effectively, and Δn can also be made small.

[0041] It is suitable as a component of the parent liquid crystal (it abbreviates to SC parent liquid crystal hereafter) in which each compound of — (No.2) (No.4) can be used for as a component of a ferroelectric liquid crystal, and a smectic C phase is shown in more detail on the other hand.

[0042] Current, SC parent liquid crystal of a phenyl pyrimidine system most generally used (B)

[0043]

[Formula 10]



[0044] (— “% of the weight” is expressed “%” during the above.) — the melting point is 12.5 degrees C, SC phase is shown to 55.5 degrees C, SA phase is shown to 64.5 degrees C, N phase is shown to 70 degrees C, and the temperature beyond it shows an isotropic liquid (I) phase. This SC parent liquid crystal (B) Liquid crystal constituent (M-2) — (M-4) which consists of 10 % of the weight of each compound of — (No.2) (No.4) of 90 % of the weight and the 1st table was prepared respectively. The phase transition temperature of each liquid crystal constituent was as follows.

[0045] (M-2): 60.5 (SC-SA), 67 (SA-N), 79.5 (N-I)

(M-3): 53 (SC-SA), 55.5 (SA-N), 65.5 (N-I)

(M-4): 45 (SC-SA), 58 (SA-N), 66 (N-I)

[0046] Since the compound of (No.2) itself shows SC phase to high temperature, as shown in (M-2), it can expand the liquid crystal phase upper limit temperature of a constituent to a pyrosphere by addition. Moreover, the phase sequence in a pyrosphere is not almost changed.

[0047] Although the compound of (No.3) does not show SC phase, when it adds similarly, it has

not almost narrowed the temperature requirement of SC phase. And it is also possible to improve responsibility when the liquid crystal constituent (it abbreviates to SC* liquid crystal constituent hereafter) in which a chiral dopant is added and a chiral smectic C phase is shown is prepared, since it is low viscosity comparatively.

[0048] The compound of (No.4) does not show SC phase, either but its upper limit temperature of SA phase is also high compared with the compound of (No.3). However, since it is very low viscosity, the viscosity of a constituent can be reduced by addition and responsibility can be improved.

[0049] although the liquid crystal compound which has an adhesiveness-reducing effect generally has many compounds which have the inclination which expands the temperature requirement of SA phase of a constituent and narrows the temperature requirement of N phase or SC phase -- this (No.4) -- since a compound has N phase in a large temperature requirement, it does not narrow the temperature requirement of N phase of a constituent by addition

[0050] Moreover, with the current orientation technique, to have a chiral nematic (N*) phase and SA phase is needed between the chiral smectic C (SC*) phase and the isotropic liquid (I) phase as a liquid crystal phase of a ferroelectric liquid crystal ingredient. For that purpose, in SC parent liquid crystal, it is required with SC phase that the temperature requirement of N phase should also be wide enough. It is useful also in order to acquire a good stacking tendency from this, since the compound of (No.4) is useful as adhesiveness-reducing liquid crystal and the temperature requirement of N phase of a constituent is not narrowed.

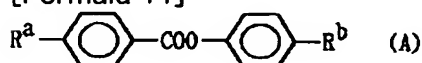
[0051] As mentioned above, especially the compound expressed with a general formula (I) can be suitably used as SC parent liquid crystal for ferroelectric liquid crystals as a ferroelectric liquid crystal constituent which comes to add a chiral dopant to this further in the condition of mixture with the liquid crystal compound in which it can be used as an ingredient of electric field effect mold display cels, such as TN mold or a STN mold, or other SC phases are shown in the condition of mixture with other nematic liquid crystal compounds.

[0052] This invention also offers the liquid crystal constituent which contains as a constituent at least one sort of a compound expressed with a general formula (I). As a desirable example of representation of the nematic liquid crystal compound which can be used mixing with the compound expressed with the general formula (I) of this invention For example, 4-permutation benzoic-acid 4-permutation phenyl ester, 4-permutation cyclohexane-carboxylic-acid 4-permutation phenyl ester, 4-permutation cyclohexane-carboxylic-acid 4'-permutation biphenyl ester, 4-(4-permutation cyclohexane carbonyloxy) benzoic-acid 4-permutation phenyl ester, 4-(4-permutation cyclohexyl) benzoic-acid 4-permutation phenyl ester, 4-(4-permutation cyclohexyl) benzoic-acid 4-permutation cyclohexyl ester, A 4 and 4'-permutation biphenyl, a 1-(4-permutation phenyl)-4-permutation cyclohexane, 4, 4''-permutation terphenyl, a 1-(4'-permutation biphenyl)-4-permutation cyclohexane, A 1-(4-permutation cyclohexyl)-4-(4-permutation phenyl) cyclohexane, A 2-(4-permutation phenyl)-5-permutation pyrimidine, a 2-(4'-permutation biphenyl)-5-permutation pyrimidine, A 2-(4-permutation phenyl)-5-(4-permutation phenyl) pyrimidine, a 2-(4-permutation phenyl)-5-permutation pyridine, a 2-(4'-permutation biphenyl)-5-permutation pyridine, a 2-(4-permutation phenyl)-5-(4-permutation phenyl) pyridine, etc. can be mentioned.

[0053] Moreover, as a compound in which SC phase which can use, mixing with the compound expressed with the general formula (I) of this invention is shown, it is the following general formula (A), for example.

[0054]

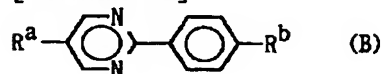
[Formula 11]



[0055] (— among the formula, Ra and Rb express the alkyl group of the shape of a straight chain, and the letter of branching, an alkoxyl group, an alkoxy carbonyl group, an alkanoloxyl radical, or alkoxy carbonyloxy group, and even if mutually the same, they may differ.) — the phenyl benzoate system compound and general formula (B) which are expressed

[0056]

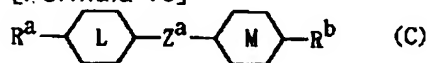
[Formula 12]



[0057] (type Naka, and Ra and Rb express the same semantics also in a general formula (A). The pyrimidine system compound which is) and is expressed can be mentioned. Moreover, a general formula (A) and (B) are included and it is a general formula (C).

[0058]

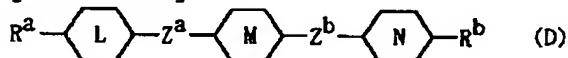
[Formula 13]



[0059] (The same semantics is expressed. Also in a general formula (A), among a formula Ra and Rb) Ring L and Ring M, respectively 1, 4-phenylene group, 1, 4-cyclo hexylene radical, A pyridine -2, 5-diyl radical, a pyrimidine -2, 5-diyl radical, pyrazine -2, 5-diyl radical, Pyridazine -3, 6-diyl radical, 1, the 3-dioxane -2, 5-diyl radicals, or these halogenation objects are expressed. even if mutually the same -- differing -- **** -- Za -COO- and - OCO-, -CH2O-, -OCH2-, -CH2CH2-, -C**C-, or single bond is expressed. The compound expressed can also be used for the same purpose. Moreover, in the purpose which expands the temperature requirement of SC phase to a pyrosphere, it is a general formula (D).

[0060]

[Formula 14]



[0061] (The same semantics is expressed. Also in a general formula (A), among a formula Ra and Rb) Ring L, Ring M, and Ring N express the same semantics as the ring L in said general formula (C), and Ring M, even if they are mutually the same, they may differ from each other, Za and Zb express the same semantics as Za in said general formula (C), respectively, and even if mutually the same, they may differ. The compound of three rings expressed can be used.

[0062] Although it is effective to mix with the compound of the general formula (I) of this invention, and to use as SC parent liquid crystal as for these compounds, they should just show SC phase as a constituent, and do not necessarily need to show SC phase about each compound.

[0063] In this way, by adding an optically active compound to obtained SC parent liquid crystal as a chiral dopant, the liquid crystal constituent in which SC* phase is shown in a large temperature requirement including a room temperature can be obtained easily.

[0064] Moreover, such an SC* liquid crystal constituent can be used as a cel for a display by enclosing as an about 1-20-micrometer thin film between the transparence glass electrodes of two sheets. In order to acquire good contrast, it is necessary to consider as the mono-domain which carried out orientation to homogeneity, and, for this reason, many approaches are tried. In order to show a good stacking tendency, it is required to show the phase sequence of I-N*-SA-SC* from an elevated-temperature side, and to enlarge the spiral pitch in N* phase and SC* phase as a liquid crystal ingredient.

[0065]

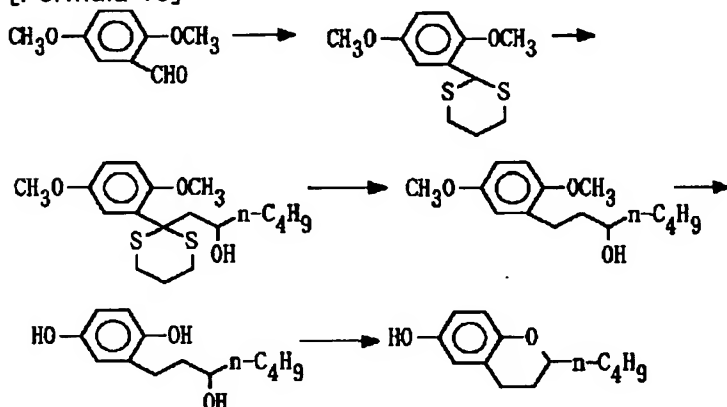
[Example] The example of this invention is shown below and this invention is further explained to it. However, this invention is not limited to these examples.

[0066] In addition, measurement of phase transition temperature was performed by using together a polarization microscope and a differential scanning calorimeter (DSC) equipped with the temperature control stage. Moreover, the structure of a compound was checked with the nuclear-magnetic-resonance spectrum (1 H-NMR), the mass spectrum (MS), etc. CDCl3 in NMR expresses a solvent, in a double line and t, 3-fold line and quintet express 5-fold line, and, as for s, m expresses [1-fold line and d] the multiplet line, and dd expresses the double line of a

duplex, and b expresses a broad line. J expresses a coupling constant. M⁺ in MS expresses a parent peak.

[0067] (Example 1) Composition of 2-butyl 6-hydroxychroman (compound of a general formula (II)) [0068]

[Formula 15]



[0069] (1-a) Composition [of 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-1 and 3-dithiane] 2, 5-dimethoxy benzaldehydesg [5] and 1, and 3-propane dithiol 3.3ml and 45ml of polyphosphoric acid trimethylsilyl (PPSE)-dichloromethane solutions were stirred at the room temperature for 15 hours. 300ml of saturation sodium-hydrogencarbonate water solutions was filled with reaction mixture, and the resultant was extracted by ether 400ml. After condensing an extract, it was made to recrystallize [mixed solvent / a hexane / ether / / dichloromethane (4/2/1)], and 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-1 and 3-dithiane 6.0g (yield: 78%) was obtained.

[0070] Colorless needle shape crystal melting point : 130-degree-CIR (KBr) 2960, 2930, 2850, 1608, 1500, 1450, 1420, 1318, 1272, 1233, 1200, 1040, 808, 743, 684cm-11H NMR (CDCl3) delta 1.80-2.40 (m, 2H), 2.77-3.30 (m, 4H), 3.80 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 5.72 (s, 1H), 6.84 (s, 2H), 7.22 (s, 1H)

MS m/z 256(M⁺,100),182(74),149(93),121(48)

elemental-analysis: -- as C₁₂H₁₆S₂O₂ -- calculated-value: -- C and 56.22%;H, 6.29%;S, 25.01% actual measurement:C, and 56.06%;H, 6.20%;S, and 24.98% [0071] (1-b) In the 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-(2-hydroxy hexyl)-1, 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-1 which were obtained by the synthetic above (1-a) of 3-dithiane, and 3-dithiane 1.28g (5 millimol) THF10ml solution, at -78 degrees C, 3.8ml of 1.6M butyl lithium-hexane solutions was added, and it stirred for 10 minutes. 1 and 2-epoxy hexane 0.72ml (6 millimol) was added to this, and it stirred overnight, carrying out a temperature up to a room temperature. After it processed reaction mixture with 1M hydrochloric acid after reaction termination and ethyl acetate extracted the resultant, the extract was condensed, it refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-(2-hydroxy hexyl)-1 and 3-dithiane 1.57g (yield: 88%) was obtained.

[0072] Colorless oil Rf value: 0.4 (a hexane/ethyl acetate = 2/1)

IR (neat) 3500, 2950, 1490, 1280, 1225, 1050, 810cm-11H NMR (CDCl3) delta 0.85 (t, J= 7.2Hz, 3H), 1.18-1.48 (m, 6H), 1.90-2.06 (m, 2H), 2.48 (d, J= 2.2Hz, 1H) 2.57 (dd, J=14.9and8.4Hz, 1H), 2.64 (dd, J=14.9and2.2Hz, 1H) 2.79 (ddd, J= 14.2, 8.5, and4.4Hz, 1H), 2.84-2.93 (m, 3H), 3.63-3.70 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.81 (dd, J=8.8and3.0Hz, 1H), 6.88 (d, J = 8 or 8Hz, 1H), 7.55 (d, J= 3.0Hz, 1H)

MS m/z 356(M⁺,30),255(31),163(48),85(100)

elemental-analysis: -- as C₁₈H₂₈S₂O₃ -- calculated-value: -- C and 60.64%;H, 7.92%;S, 17.99% actual measurement:C, and 60.72%;H, 8.04%;S, and 17.84% [0073] (1-c) 45ml of Raney nickel catalyst (W-4) ethanol suspension was added to the 2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-(2-hydroxy hexyl)-1 obtained by the synthetic above (1-b) of 1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-hydroxy heptane, and 3-dithiane 1.5g (4.21 millimol) ethanol 20ml solution, and heating reflux was carried out for 1.5 hours. After carrying out cerite filtration of the reaction mixture, filtrate was condensed, the

obtained residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, toluene/ethyl ether = 10/1), and 1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-hydroxy heptane 0.66g (yield: 62%) was obtained.

[0074] Colorless oil Rf value: 0.2 (a hexane/ethyl acetate = 5/1)

IR (neat) 3500, 2950, 1500, 1225, 1050cm⁻¹ ¹H NMR (CDCl₃) delta 0.89 (t, J= 7.3Hz, 3H), 1.24-1.49 (m, 6H), 1.63-1.77 (m, 2H), 2.06 (d, J= 3.6Hz, 1H) 2.67 (ddd, J= 13.6, 7.9, and 5.6Hz, 1H), 2.76 (dt, J=13.6 and 8.2Hz, 1H), 3.47-3.55 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 6.70 (dd, J=8.8 and 3.0Hz, 1H), 6.74 (d, J= 3.0Hz, 1H), 6.78 (d, J= 8.8Hz, 1H)

MS m/z 252(M⁺,71),177(36),152(100),151(87),121(55),41(31)

High-resolution MS(M⁺): It is referred to as C₁₅H₂₄O₃, and is calculated-value:252.1723 actual-measurement:252.1700[0075]. (1-d) Dimethyl sulfide 1.72ml (23.4 millimol) and 1.6g (11.7 millimol) of aluminum chlorides were added to the 1-(2, 5-dimethoxy phenyl)-3-hydroxy heptane 0.59g (2.34 millimol) dichloromethane 10ml solution obtained by the synthetic above (1-c) of a 1-(2, 5-dihydroxy phenyl)-3-hydroxy heptane at 0 degree C, and it stirred at the room temperature for 5 hours. After having added 30ml of ethyl acetate, having flowed into 50ml of 1M hydrochloric acids, after carrying out vacuum concentration of the reaction mixture, and separating an organic layer, 20ml of ethyl acetate extracted the resultant 3 times. After drying an extract with a sodium sulfate, vacuum concentration was carried out, residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, toluene/ethyl ether = 2/1), and 1-(2, 5-dihydroxy phenyl)-3-hydroxy heptane 0.45g (yield: 86%) was obtained.

[0076] Brown powder melting point: 97-degree-CIR (KBr) 3400, 2940, 1500, 1450, 1380, 1260, 12160, 1200, 1040, 810cm⁻¹ ¹H NMR (CDCl₃) delta 0.88 (t, J= 7.2Hz, 3H), 1.20- 1.40 (m, 4H) and 1.45 (quintet, J= 7.1Hz, 2H) -- 1.80 (bs, 1H) 1.66-1.80 (m, 2H), 2.59 (dt, J=14.0 and 4.7Hz, 1H), 2.85 (ddd, J= 14.0, 10.4, and 6.4Hz, 1H), 3.47-3.57 (m, 1H), 4.49 (s, 1H), 6.58 (dd, J=7.1 and 1.9Hz, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.72 (bs, 1H), 6.73 (dd, J=7.1 and 1.9Hz, 1H)

MS m/z 224(M⁺,13),206(21),123(100)

High-resolution MS(M⁺): It is referred to as C₁₃H₂₀O₃, and is calculated-value:224.1411 actual-measurement:224.1433[0077]. (1-e) 100mg (0.54 millimol) of p-toluenesulfonic acid was added to the 1-(2, 5-dihydroxy phenyl)-3-hydroxy heptane 0.40g (1.8 millimol) toluene 10ml solution obtained by the synthetic above (1-d) of 2-butyl-6-hydroxychroman, and heating reflux was carried out for 5 hours. 50ml of 1M hydrochloric acids was filled with reaction mixture, 30ml of ethyl acetate extracted the resultant 3 times, and vacuum concentration was carried out after drying with a sodium sulfate. Residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 5/1), and 2-butyl-6-hydroxychroman 350mg (yield: 95%) was obtained.

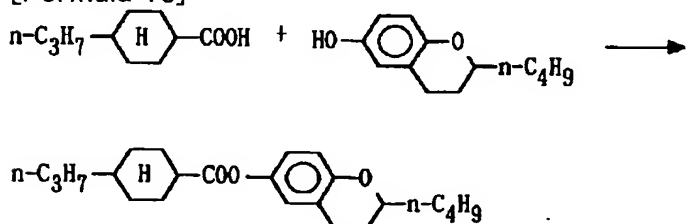
[0078] Colorless needle-shape-crystal melting point: 57-degree-CIR (KBr) 3400, 3000, 2940, 1510, 1462, 1230, 1060, 822cm⁻¹ ¹H NMR (CDCl₃) delta 0.93 (t, J= 7Hz, 3H), 1.32- 1.77 (m, 7H) and 1.96 (dddd, J= 13.5, 6.2, 3.2, and 2.2Hz, 1H) -- 2.68 (ddd, J= 16.6, 5.8, and 3.4Hz, 1H), 2.80 (ddd, J= 16.6, 11.2, and 6.2Hz, 1H), 3.90 (dddd, J= 9.8, 7.4, 5.6, and 2.1Hz, 1H), 4.33 (bs, 1H), 6.52 (d, J= 3.0Hz, 1H), 6.57 (dd, J=8.6 and 3.0Hz, 1H), 6.67 (d, J= 8.6Hz, 1H)

MS m/z 206(M⁺,42),123(100)

elemental-analysis: -- as C₁₃H₁₈O₂ -- calculated-value: -- C and 75.69%;H, 8.80% actual measurement:C, and 75.43%;H and 8.81% [0079] (Example 2) Composition of a liquid crystal compound (1)

Composition of a 2-butyl-6-(transformer-4-propyl cyclohexyl) carbonyloxy chroman (compound of No.1) [0080]

[Formula 16]



[0081] After adding dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 330mg (1.6 millimol) to the dichloromethane

2ml solution of 250mg of transformer-4-propyl cyclohexane carboxylic acid (1.46 millimol) and stirring for 10 minutes, 2-butyl-6-hydroxychroman 300mg (1.46 millimol) obtained in the example 1 and N and N-dimethylamino pyridine (DMAP) 30mg were added, and one evening was stirred at the room temperature. After carrying out vacuum concentration of the reaction mixture, ether 50ml was added and cerite filtration was carried out. Vacuum concentration of the filtrate was carried out, residue was refined using the column chromatography (Kieselgel60, a hexane/ethyl acetate = 10/1, 20/1), and 2-butyl-6-(transformer-4-propyl cyclohexyl) carbonyloxy chroman 446mg (yield: 85%) was obtained.

[0082] Colorless needle-shape-crystal phase transition temperature: 39 degrees C (Cr→N), 57.5 degrees C (N→I)

IR (KBr) 2950, 1758 (CO), 1218, 1150cm⁻¹ ¹H NMR (CDCl₃) delta 0.89 (t, J= 7.3Hz, 3H), 0.93 (t, J= 7.3Hz, 3H), 1.16–1.78 (m, 14H), 1.85 (dd, J=13.8and3.3Hz, 2H) 1.97 (dtd, J= 13.5, 6.0, and3.3Hz, 1H), 2.10 (dd, J=13.8and3.3Hz, 2H) 2.43 (tt, J=12.0and3.5Hz, 1H), 2.71 (ddd, J= 16.7, 5.6, and3.5Hz, 1H), 2.82 (ddd, J= 16.7, 11.1, and6.0Hz, 1H), 3.95 (dddd, J= 9.9, 7.6, 5.6, and2.3Hz, 1H), 6.72–6.78 (m, 3H)

MS m/z 358(M⁺,2),206(100),123(21)

elemental-analysis: -- as C₂₃H₃₄O₃ -- calculated-value: -- C and 77.05%;H, 9.56% actual measurement:C, and 76.97%;H and 9.57% [0083] (Example 3) Composition of a liquid crystal compound (2)

In the synthetic example 2 of a 2-hexyl-6-[4-(4-octyloxy phenyl) benzoyloxy] chroman (compound of No.2) Replace with transformer-4-propyl cyclohexane carboxylic acid, and 4-(4-octyloxy phenyl) benzoic acid is used. It replaces with 2-butyl-6-hydroxychroman and is 2-hexyl-6-hydroxychroman (this compound was compounded like the example 1 in the example 1 except having replaced with 1 and 2-epoxy hexane and having used 1 and 2-epoxy octane.). The 2-hexyl-6-[4-(4-octyloxy phenyl) benzoyloxy] chroman was obtained like the example 2 except having used. The phase transition temperature of this compound was shown in the 1st table.

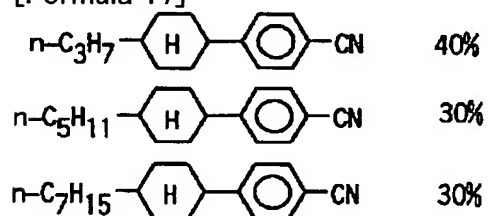
[0084] (Example 4) Composition of a liquid crystal compound (3)

The 2-hexyl-6-(4-octyloxy benzoyloxy) chroman (compound of No.3) and the 2-hexyl-6-(transformer-4-heptyl cyclohexane carbonyloxy) chroman (compound of No.4) were obtained like the example 2. The phase transition temperature of each compound was shown in the 1st table.

[0085] (Example 5) Parent liquid crystal which consists of a presentation below preparation of the preparation (1)-nematic liquid crystal constituent of a liquid crystal constituent (A)

[0086]

[Formula 17]



[0087] (— a cyclohexane ring expresses a trans configuration during the above, and “% of the weight” is expressed “%.”) — when prepared, the nematic (N) phase was shown below 50.5 degrees C. The threshold electrical potential difference (V_{th}) of TN cel produced using the physical-properties value and this in the 20 degrees C was as follows.

[0088]

Dielectric constant anisotropy (deltaepsilon) 12.0 refractive-index anisotropy (deltan) 0.117 threshold electrical potential differences (V_{th}) 1.50V[0089] This parent liquid crystal (A) The liquid crystal constituent (M-1) which consists of 25 % of the weight of compounds of (No.1) of 75 % of the weight and an example 2 was prepared. this (M-1) — the upper limit temperature (TN-I) and its physical-properties value of N phase were as follows.

[0090]

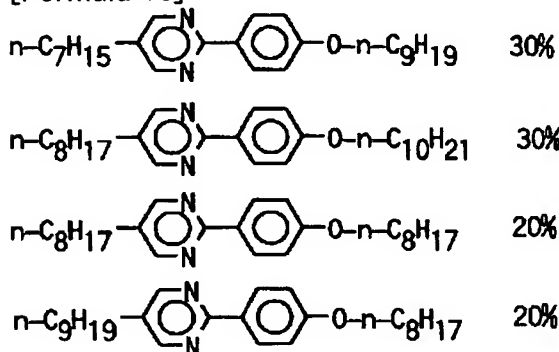
Upper limit temperature of N phase (TN-I) 49.0-degree-C dielectric constant anisotropy

(deltaepsilon) 9.7 refractive-index anisotropy (deltan) 0.099 threshold electrical potential differences (Vth) 1.38V[0091] Thus, although the upper limit temperature of a nematic phase is hardly falling, the threshold electrical potential difference is falling about 20% compared with 1.38V and parent liquid crystal (A). Since the dielectric constant anisotropy (deltaepsilon) is small conversely, it thinks from the above-mentioned formula (1), and the elastic coefficient (K) of the compound of (No.1) is considered to be quite small. Moreover, although long duration neglect of this constituent (M-1) was carried out at low temperature, the deposit etc. was not observed at all. Therefore, the compound of (No.1) is excellent also in compatibility with the conventional liquid crystal compound.

[0092] (Example 6) Parent liquid crystal in which SC phase which consists of a presentation below preparation of the preparation (2)-SC parent liquid crystal of a liquid crystal constituent is shown (B)

[0093]

[Formula 18]



[0094] It prepared. The phase transition temperature of this constituent was as follows.

Parent (Liquid-crystal B): 12.5 degree C (Cr→SC), 55.5 degrees C (SC→SA), 64.5 degrees C (SA→N), 70 degrees C (N→I)

[0095] This SC parent liquid crystal (B) SC parent liquid crystal (M-2) which consists of 10 % of the weight of compounds which reach 90% of the weight (No.2) was prepared. The phase transition temperature of this SC parent liquid crystal was as follows.

[0096] (M-2): 60.5 degree C (SC→SA), 67 degrees C (SA→N), 79.5 degrees C (N→I)

[0097] Thus, it is clear for the upper limit temperature of SC phase to have risen compared with parent liquid crystal (B), and to also have expanded the temperature requirement of N phase greatly. moreover, parent (liquid crystal B) 90 % of the weight — and (No.3) SC liquid crystal constituent (M-3) which consists of 10 % of the weight of compounds — preparing — moreover, parent (liquid crystal B) 90 % of the weight — and (No.4) prepared respectively SC liquid crystal constituent (M-4) which consists of 10 % of the weight of compounds. The phase transition temperature of these constituents was as follows.

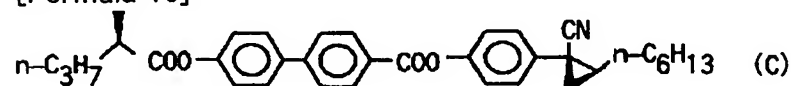
[0098] (M-3): 53 degree C (SC→SA), 55.5 degrees C (SA→N), 65.5 degrees C (N→I)

(M-4): 46 degree C (SC→SA), 58 degrees C (SA→N), 66 degrees C (N→I)

[0099] (Example 7) Formula which has 95 % of the weight (M-2) of SC parent liquid crystal and the cyano cyclopropane frame which were obtained in the preparation example 6 of the preparation (3)-ferroelectric liquid crystal constituent of a liquid crystal constituent (C)

[0100]

[Formula 19]



[0101] SC* liquid crystal constituent (M-5) which consists of 5 % of the weight of ** chiral dopants was prepared. This phase transition temperature was as follows.

(M-5): 57.5 degree C (SC*→SA), 71.5 degrees C (SA→N*), 76.5 degrees C (N*→I)

[0102] This SC* liquid crystal constituent (M-5) was heated to the isotropic liquid (I) phase, the

glass cell which consists of two transparent electrode plates (orientation processing by polyimide coating-rubbing has been performed) with a thickness of about 2 micrometers was filled up with this, and the component for a display was produced. When this was annealed to the room temperature, the cell of SC* phase which carried out orientation to homogeneity was obtained. When field strength 10^{****}-p/mum and a 50Hz square wave were impressed to this cell and the electro-optics-response was measured, the high-speed response of 74 microseconds has been checked at 25 degrees C. The tilt angle at this time was 23 degrees, and contrast was very good.

[0103] (Example 8) SC* liquid crystal constituent (M-7) which consists of 5 % of the weight of chiral dopants of SC parent liquid crystal (M-3), 95 % of the weight each (M-4), and a formula (C), and (M-8) were respectively prepared like the example 7. Such phase transition temperature and the electro-optics-response of the component for a display produced similarly were as follows.

[0104] (M-7): 51.5 degree C (SC*-SA), 62 degrees C (SA-N*), 67 degrees C (N*-I)
Electro-optics-response 68-microsecond contrast They are very fitness (M-8):46 degree C (SC*-SA), 62 degrees C (SA-N*), and 66.5 degrees C (N*-I).

Electro-optics-response 40-microsecond contrast It is very fitness [0105]. (Example of a comparison) Parent liquid crystal (B) When SC* liquid crystal constituent (M-6) which consists of 5 % of the weight of chiral dopants of 95 % of the weight and a formula (C) was prepared, the phase transition temperature was as follows.

[0106] (M-6): 56 degree C (SC*-SA), 65.5 degrees C (SA-N*), 67.5 degrees C (N*-I)
Thus, since the temperature requirement of N* phase was very narrow, the stacking tendency was inferior to (M-5), and contrast also fell.

[0107]

[Effect of the Invention] The compound expressed with the general formula (I) of this invention can be manufactured industrially and easily, as shown in the example, to heat, light, water, etc., is chemically stable and excellent also in compatibility with the nematic liquid crystal by which the current general purpose is carried out. And a threshold electrical potential difference (V_{th}) can be reduced effectively, without narrowing the temperature requirement of a nematic phase by carrying out little addition at parent liquid crystal. Moreover, the compound of the general formula (I) of this invention is useful also as a constituent of SC parent liquid crystal of a ferroelectric liquid crystal, and since the temperature requirement of SC phase of a constituent can be expanded and viscosity can also be further reduced by addition, it is also possible to improve responsibility.

[0108] Therefore, the compound expressed with the general formula (I) of this invention is very useful as a component of the optical switching element for a display.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256339

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/58		9360-4C		
405/12		7602-4C		
407/12		7602-4C		
C 0 9 K 19/34		9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-49262	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成5年(1993)3月10日	(71)出願人	000173762 財団法人相模中央化学研究所 東京都千代田区丸の内1丁目11番1号
		(72)発明者	竹原 貞夫 千葉県佐倉市春路2-23-16
		(72)発明者	高津 晴義 東京都小平市仲町500-14
		(72)発明者	中村 佳代子 千葉県鎌ヶ谷市鎌ヶ谷1-7-18-507
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

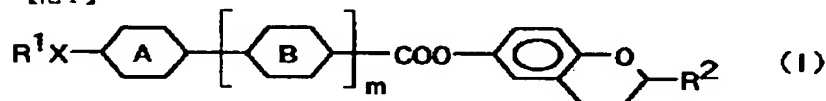
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 クロマン誘導体

(57)【要約】

【構成】 一般式(I)

【化1】



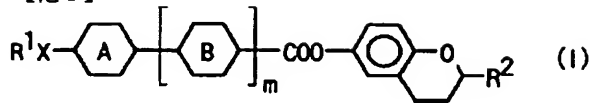
(R¹:アルキル、アルケニル、X:単結合、-O-、
m:0、1、環A、環B:シクロヘキサン、ベンゼン、
ピリミジン、ピリジン、ピラジン、ジオキサン、R²:
アルキル)で表わされる化合物及びこれを含有する液晶
組成物。

【効果】 この化合物はネマチック組成物の液晶相温度
範囲を狭くすることなく、しきい値電圧を効果的に低下
できる。また、強誘電性液晶のスメクチックC相を示す
母体液晶の構成材料としても有用であり、粘性を低下さ
せて応答性を改善することができる。この化合物を含有
する各種液晶組成物は、水、光等に対する化学的安定性
にも優れている。従って、表示用液晶光スイッチング素
子の構成材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 は置換されていてもよい炭素原子数1～18のアルキル基又はアルケニル基を表わし、 X は単結合又は $-O-$ を表わし、環A及び環Bはそれぞれ独立的に、1,4-シクロヘキシレン基、フッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基又は1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基を表わし、 m は0又は1を表わし、 R^2 は炭素原子数1～12のアルキル基を表わす。)で表わされる化合物。

【請求項2】 R^1 が炭素原子数1～12の直鎖状アルキル基であり、環A及び環Bが共に、1,4-シクロヘキシレン基又はフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基である請求項1記載の化合物。

【請求項3】 請求項1記載の一般式(1)で表わされる化合物を含有する液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気光学的液晶表示材料として有用な、クロマン誘導体である新規化合物及びそれを含有する液晶組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになってきている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN(ねじれネマチック)型、STN(超ねじれネマチック)型、DS(動的光散乱)型、GH(ゲスト・ホスト)型あるいはFLC(強誘電性液晶)等がある。また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、更に単純マトリックス方式、最近ではアクティブマトリックス方式が実用化されている。

【0003】これらに用いられる液晶材料は、上記の表示方式や駆動方式、更にその用途に応じて、種々の特性が要求されているが、こうした諸特性を単独で満足するような化合物は知られていない。そのため、多数の化合物を混合して液晶組成物として用いているのが実状であるが、諸特性に優れた組成物を得るためには、それぞれ特徴を有する液晶化合物をできるだけ多種類混合する必要がある。

【0004】一般的に、液晶化合物は中心骨格(コア)と側鎖(末端基)からなる分子構造を有し、更に中心骨

格は環構造と必要に応じて連結基から構成される。環構造としてはベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリミジン環、ピリジン環、ジオキサン環等の単環に加えて、ナフタレン環、デカリン環、ベンゾオキサゾール環等の縮合環を含めてこれまでに多数のものが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述の各種液晶表示方式のなかで、現在主流となっているのはTN型及びSTN型である。この方式に用いられる液晶材料には、用途にもよるが、ネマチック相の温度範囲が広いことと、しきい値電圧が低いことは共通して重要な特性として求められている。また、広い視覚範囲を得るためには、屈折率異方性(Δn)があまり大きくないことが必要である。しかしながら、このTN型、STN型表示ではいわゆるクロストーク現象のために、用いる走査線数に限界があり、ある程度以上の高精細表示が不可能である。

【0006】これに対して、アクティブマトリックス駆動方式を用いることにより、表示品位を高め、高精細の表示が可能となったが、この方式は非常にコストが高く、大面積化が困難であるという欠点を有する。そのため、安価な単純マトリックス駆動方式で大面積高精細表示が可能な表示方式として、強誘電性液晶表示が注目されている。

【0007】この表示方式では、ネマチック液晶と異なりキラルスメクチック(通常はキラルスメクチックC)液晶組成物を用いるが、このような表示方式においては高速応答性が重視される。キラルスメクチックC液晶組成物(以下、SC*液晶組成物と省略する)の液晶材料は、一般的に、アキラルなスメクチックC液晶を母体液晶として、これに光学活性な液晶化合物をキラルドーパントとして添加することにより調製されるが、母体液晶としてはスメクチックC相の温度範囲が広いことと、低粘性であることが特に重要である。

【0008】本発明が解決しようとする課題は、TN型、STN型表示方式に用いられる液晶材料として、組成物の液晶相転移温度を低下させることなく、しきい値電圧を効果的に低下させ、しかも Δn を小さくできる化合物を提供することにある。

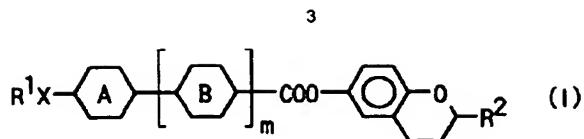
【0009】また、更には、強誘電性液晶の構成材料として、粘性が低く、スメクチックC相の温度範囲が広く、あるいは添加によって組成物のスメクチックC相の温度範囲を狭くすることのない液晶化合物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、一般式(1)

【0011】

【化2】



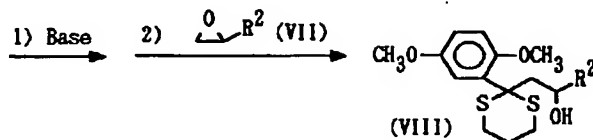
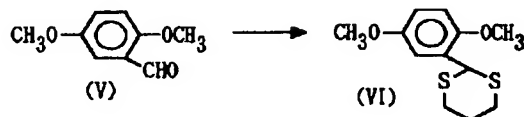
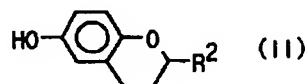
【0012】(式中、R¹は置換されていてもよい炭素原子数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を表わすが、炭素原子数1～12の直鎖状アルキル基又はアルケニル基が好ましく、炭素原子数1～12の直鎖状アルキル基が特に好ましい。Xは単結合又は—O—を表わし、mは0又は1を表わす。環A及び環Bはそれぞれ独立的に、1, 4-シクロヘキシレン基、1個又は2個のフッ素原子により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピラジン-2, 5-ジイル基、1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基を表わすが、環A及び環B共に、1, 4-シクロヘキシレン基あるいは1個又は2個のフッ素原子により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基であることが好ましい。また、環Aが1, 4-シクロヘキシレン基である場合、Xは単結合であることが好ましい。R²は炭素原子数1～12のアルキル基を表わすが、炭素原子数1～8の直鎖状アルキル基が好ましい。)

【0013】また、特にネマチック液晶材料としては、一般式(I)において、R¹が炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基であること、環A及び環Bが共に1, 4-シクロヘキシレン基であること又はR²が炭素原子数1～5の直鎖状アルキル基であることのいずれかを満たすことが好ましく、強誘電性液晶材料としては、一般式(I)において、R¹が炭素原子数5～12の直鎖状アルキル基であることが好ましい。

【0014】本発明の一般式(I)の化合物は、例えば、一般式(II)

【0015】

【化3】



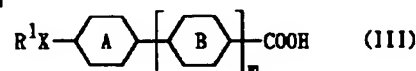
【0025】(式中、R²は一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)

一般式(V)で表わされる2, 5-ジメトキシベンズアルデヒド(市販されている)をプロパンジチオールでジ

【0016】(式中、R²は一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)で表わされる2-アルキル-6-ヒドロキシクロマンと一般式(III)

【0017】

【化4】

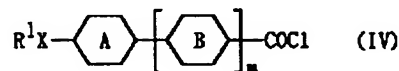


【0018】(式中、R¹、X、環A、環B及びmは一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)で表わされるカルボン酸誘導体とを縮合剤存在下に反応させることにより得ることができる。

【0019】あるいは、一般式(III)のカルボン酸誘導体を塩化チオニル等の塩素化剤により一般式(V)

【0020】

【化5】



【0021】(式中、R¹、X、環A、環B及びmは一般式(I)におけると同じ意味を表わす。)で表わされる酸塩化物とし、これと一般式(III)の化合物をピリジン等の塩基性物質存在下に反応させることによって得ることができる。

【0022】ここで中間体として用いた一般式(III)のカルボン酸誘導体は、一般的に用いられている化合物であり、一部は市販されており、それ以外のものも市販の化合物から公知の方法により容易に製造することができる。

【0023】また、他方の一般式(III)の化合物は新規な化合物であり、本発明はこの化合物をも提供するが、この一般式(III)の化合物は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0024】

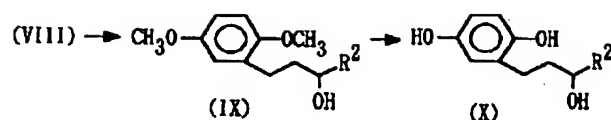
【化6】

チオアセタール化し、得られた一般式(VI)のジチアン誘導体を強塩基によりアニオンとし、一般式(VII)のオキシラン誘導体と反応させて、一般式(VIII)の(2-ヒドロキシアルキル)ジチアン誘導体が得

られる。

【0026】

【化7】

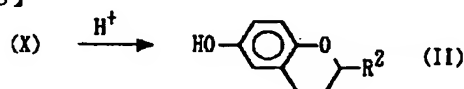


【0027】(式中、 R^2 は一般式(I)におけると同じ意味を表す。)

次に、一般式(VII)の化合物をラネーニッケルで還元的に脱硫して一般式(IX)のアルコールとし、更に塩化アルミニウム-ジメチルスルフィド等で脱メチル化して、一般式(X)のトリオールが得られる。

【0028】

【化8】



【0029】(式中、 R^2 は一般式(I)におけると同じ意味を表す。)

この一般式(X)の化合物を酸触媒存在下に環化させて、一般式(II)のクロマン誘導体を得ることができる。

【0030】斯くして製造された一般式(I)で表わされる化合物の代表例を第1表に掲げる。

【0031】

【表1】

第 1 表

$\text{R}^1\text{X}-\text{A}-\left[\text{B}\right]_m-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}^2 \quad (\text{I})$				
No.	R^1X	$-\text{A}-\left[\text{B}\right]_m-$	R^2	相転移温度 (°C)
1	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$-\text{H}-$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	39(Cr→N) 57.5(N-I)
2	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	62(Cr→SC) 155(SC-SA) 168(SA-N) 188(N-I)
3	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	44(Cr→N) 79(N-I)
4	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	$-\text{H}-$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	36(Cr→SA) 45(SA-N) 74(N-I)

【0032】(表中、Crは結晶相を、SCはスメクチックC相を、SAはスメクチックA相を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相をそれぞれ表す。)

第1表から、一般式(I)で表わされる化合物は広い温度範囲で液晶相を示し、しかもネマチック相を示すことが明らかである。

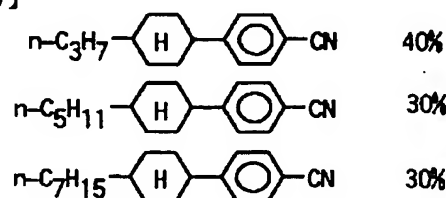
【0033】本発明の一般式(I)の化合物は、前述の方法によって製造する場合、通常はラセミ体として得られるが、この一般式(I)の化合物はラセミ体のまま各種液晶組成物に添加することによって用いることができる。

【0034】第1表中、(No. 1)の化合物は、例えば、TN型、STN型表示用ネマチック液晶組成物の構成成分として好適である。例えば、ネマチック液晶材料

として現在汎用されている母体液晶(A)

【0035】

【化9】



【0036】(式中、シクロヘキサン環はトランス配置を表わし、「%」は「重量%」を表す。)は50.5℃以下でネマチック相を示し、誘電率異方性($\Delta\epsilon$)は12.0、屈折率異方性(Δn)は0.117であり、これを用いて作製したTNセルのしきい値電圧(V_{th})

は1.50Vであった。

【0037】この母体液晶(A)75重量%及び(N o. 1)の化合物25重量%からなる液晶組成物(M-1)を調製した。(M-1)のネマチック相の上限温度は49℃であり、 Δn は0.099であり、 $\Delta \epsilon$ は9.7と小さくなった。この組成物を用いて同様にセルを作製したところ、 $\Delta \epsilon$ が約20%も小さくなっているにもかかわらず、 V_{th} は1.38Vと母体液晶(A)より約10%も低下した。

【0038】一般的に、TN型の液晶表示におけるしきい値電圧(V_{th})は式(1)

【0039】

【数1】

$$V_{th} = k\sqrt{K / \Delta \epsilon}$$

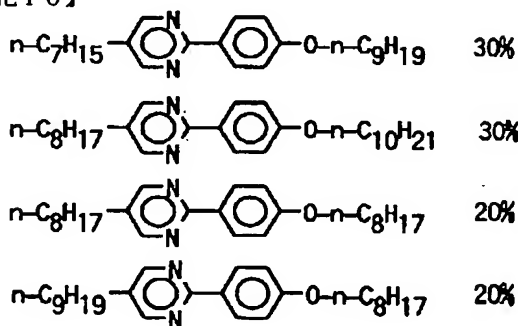
【0040】(式中、 k は比例定数を、 K は弾性定数をそれぞれ表わす。)で表わされるが、この式から、(N o. 1)の化合物の弾性定数はかなり小さいと考えられる。このように、(N o. 1)の化合物を添加することにより、母体液晶のネマチック相上限温度をほとんど低下させることなく、しきい値電圧を効果的に低下させることが可能であり、 Δn も小さくすることができる。

【0041】一方、(N o. 2)～(N o. 4)の各化合物は、例えば、強誘電性液晶の構成材料として用いることができ、更に詳しくは、スメクチックC相を示す母体液晶(以下、SC母体液晶と省略する)の構成材料として好適である。

【0042】現在、最も一般的に用いられているフェニルピリミジン系のSC母体液晶(B)

【0043】

【化10】



【0044】(上記中、「%」は「重量%」を表わす。)は融点が12.5℃であり、55.5℃までSC相を示し、64.5℃までSA相を、70℃までN相を示し、それ以上の温度で等方性液体(I)相を示す。このSC母体液晶(B)90重量%及び第1表の(N o. 2)～(N o. 4)の各化合物10重量%からなる液晶組成物(M-2)～(M-4)を各々調製した。各液晶組成物の相転移温度は以下の通りであった。

【0045】(M-2):60.5(SC-SA)、67(SA-N)、79.5(N-I)

(M-3):53(SC-SA)、55.5(SA-N)、65.5(N-I)

(M-4):45(SC-SA)、58(SA-N)、66(N-I)

【0046】(N o. 2)の化合物自体は高い温度までSC相を示すので、添加により、(M-2)のように、組成物の液晶相上限温度を高温域に拡大することが可能である。また、高温域における相系列を変化させることもほとんどない。

【0047】(N o. 3)の化合物はSC相を示さないが、同様に添加した場合、SC相の温度範囲をほとんど狭くしていない。しかも、比較的低粘性であるので、キラルドーパントを加えてキラルスメクチックC相を示す液晶組成物(以下、SC*液晶組成物と省略する)を調製した場合、応答性を改善することも可能である。

【0048】(N o. 4)の化合物もSC相を示さず、SA相の上限温度も(N o. 3)の化合物に比べると高い。しかしながら、非常に低粘性であるので、添加により組成物の粘性を低下させ、応答性を改善することができる。

【0049】一般的に、減粘効果を有する液晶化合物は、組成物のSA相の温度範囲を拡大し、N相やSC相の温度範囲を狭くする傾向を有する化合物が多いが、この(N o. 4)の化合物は広い温度範囲でN相を有するため、添加により組成物のN相の温度範囲を狭くすることはない。

【0050】また、現在の配向技術では強誘電性液晶材料の液晶相として、キラルスメクチックC(SC*)相と等方性液体(I)相との間にキラルネマチック

(N*)相及びSA相を有することが必要とされている。そのためにはSC母体液晶において、SC相とともにN相の温度範囲も充分広いことが要求されている。このことから、(N o. 4)の化合物は減粘液晶として有用であり、また、組成物のN相の温度範囲を狭くしないので、良好な配向性を得るためにも有用である。

【0051】以上のように、一般式(1)で表わされる化合物は、他のネマチック液晶化合物との混合物の状態で、特にTN型あるいはSTN型といった電界効果型表示セルの材料として使用することができ、あるいは他のSC相を示す液晶化合物との混合物の状態が強誘電性液晶用のSC母体液晶として、更にこれにキラルドーパントを加えてなる強誘電性液晶組成物として好適に使用することができる。

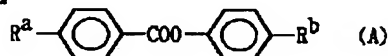
【0052】本発明は一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも1種を構成成分として含有する液晶組成物をも提供する。本発明の一般式(1)で表わされる化合物と混合して使用することのできるネマチック液晶化合物の好ましい代表例としては、例えば、4-置換安息香

酸4-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸4-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸4-置換シクロヘキシルエステル、4,4'-置換ビフェニル、1-(4-置換フェニル)-4-置換シクロヘキサン、4,4''-置換ターフェニル、1-(4'-置換ビフェニル)-4-置換シクロヘキサン、1-(4-置換シクロヘキシル)-4-(4-置換フェニル)シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)-5-置換ピリミジン、2-(4'-置換ビフェニル)-5-置換ピリミジン、2-(4-置換フェニル)-5-(4-置換フェニル)ピリミジン、2-(4'-置換ビフェニル)-5-置換ピリジン、2-(4-置換フェニル)-5-(4-置換フェニル)ピリジンなどを挙げることができる。

【0053】また、本発明の一般式(I)で表わされる化合物と混合して使用することのできるSC相を示す化合物としては、例えば、下記一般式(A)

【0054】

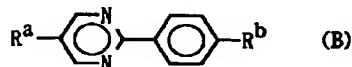
【化11】



【0055】(式中、R^a及びR^bは直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アルカノイルオキシ基又はアルコシカルボニルオキシ基を表わし、互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされるフェニルベンゾエート系化合物や一般式(B)

【0056】

【化12】

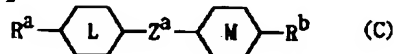


【0057】(式中、R^a及びR^bは一般式(A)におけると同じ意味を表わす。)で表わされるピリミジン系化合物を挙げることができる。また、一般式(A)、

(B)を含めて一般式(C)

【0058】

【化13】

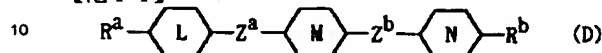


【0059】(式中、R^a及びR^bは一般式(A)におけると同じ意味を表わし、環L及び環Mはそれぞれ1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、ピリダジン-3,6

-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基あるいはこれらのハロゲン置換体を表わし、互いに同一であっても異なってもよく、Z^aは-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-又は単結合を表わす。)で表わされる化合物も同様の目的に使用することができる。また、SC相の温度範囲を高温域に拡大する目的には一般式(D)

【0060】

【化14】



【0061】(式中、R^a及びR^bは一般式(A)におけると同じ意味を表わし、環L、環M及び環Nは前記一般式(C)における環L、環Mと同じ意味を表わし、互いに同一であっても異なってもよく、Z^a及びZ^bはそれぞれ前記一般式(C)におけるZ^aと同じ意味を表わし、互いに同一であっても異なってもよい。)で表わされる3環の化合物を用いることができる。

【0062】これらの化合物は、本発明の一般式(I)の化合物と混合してSC母体液晶として用いるのが効果的であるが、組成物としてSC相を示せばよいのであって、個々の化合物については必ずしもSC相を示す必要はない。

【0063】こうして得られたSC母体液晶に光学活性化合物をキラルドーパントとして加えることにより、室温を含む広い温度範囲でSC*相を示す液晶組成物を容易に得ることができる。

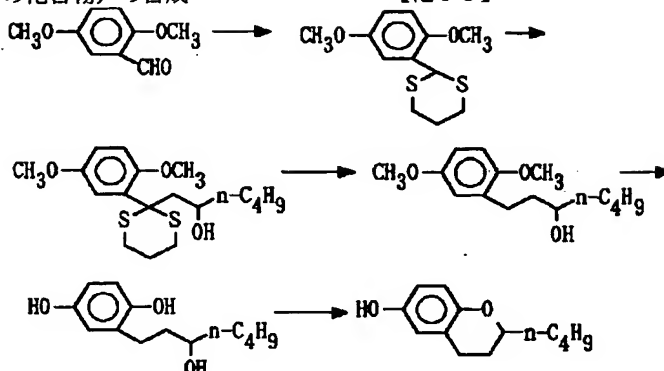
【0064】また、このようなSC*液晶組成物は、例えば、2枚の透明ガラス電極間に1~20μm程度の薄膜として封入することにより、表示用セルとして使用できる。良好なコントラストを得るためには、均一に配向したモノドメインとする必要があり、このため多くの方法が試みられている。良好な配向性を示すためには、液晶材料としては、高温側からI-N'-S-A-SC*の相系列を示し、N*相及びSC*相における螺旋ピッチを大きくすることが必要である。

【0065】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0066】なお、相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計(DSC)を併用して行った。また、化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)、質量スペクトル(MS)等により確認した。NMRにおけるCDCI₃は溶媒を表わし、sは1重線、dは2重線、tは3重線、quintetは5重線、mは多重線を表わし、また、例えばddは2重の2重線を表わし、bは幅広い線を表わす。Jはカップリング定数を表わす。MSにおけるM⁺は親ピークを表わす。

【0067】(実施例1) 2-ブチル6-ヒドロキシクロマン(一般式(11)の化合物)の合成



【0069】(1-a) 2-(2,5-ジメトキシフェニル)-1,3-ジチアンの合成

2,5-ジメトキシベンズアルデヒド5g、1,3-ブロパンジチオール3.3ml、ポリリン酸トリメチルシリル(PPSE)-ジクロロメタン溶液45mlを室温で15時間攪拌した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液300mlに注ぎ、反応生成物をエーテル400mlで抽出した。抽出液を濃縮した後、ヘキサン/エーテル/ジクロロメタン(4/2/1)混合溶媒から再結晶させて、2-(2,5-ジメトキシフェニル)-1,3-ジチアン6.0g(収率:78%)を得た。

【0070】無色針状晶

融点:130℃

IR(KBr) 2960, 2930, 2850, 1608, 1500, 1450, 1420, 1318, 1272, 1233, 1200, 1040, 808, 743, 684cm⁻¹

¹H NMR(CDCl₃) δ 1.80~2.40(m, 2H), 2.77~3.30(m, 4H), 3.80(s, 3H), 3.87(s, 3H), 5.72(s, 1H), 6.84(s, 2H), 7.22(s, 1H)

MS m/z 256(M⁺, 100), 182(74), 149(93), 121(48)

元素分析: C₁₂H₁₆S₂O₂として

計算値: C, 56.22%; H, 6.29%; S, 25.01%

実測値: C, 56.06%; H, 6.20%; S, 24.98%

【0071】(1-b) 2-(2,5-ジメトキシフェニル)-2-(2-ヒドロキシヘキシル)-1,3-ジチアンの合成

上記(1-a)で得た2-(2,5-ジメトキシフェニル)-1,3-ジチアン1.28g(5ミリモル)のTHF10ml溶液に、-78℃で1.6Mブチリチウム-ヘキサン溶液3.8mlを加えて10分間攪拌した。これに1,2-エポキシヘキサン0.72ml(6

【0068】

【化15】

ミリモル)を加え、室温まで昇温しながら一晩攪拌した。反応終了後、反応液を1M塩酸で処理し、反応生成物を酢酸エチルで抽出した後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(Kieselgel 60, ヘキサン/酢酸エチル=5/1)を用いて精製し、2-(2,5-ジメトキシフェニル)-2-(2-ヒドロキシヘキシル)-1,3-ジチアン1.57g(収率:88%)を得た。

【0072】無色油状物質

Rf値:0.4(ヘキサン/酢酸エチル=2/1)

IR(neat) 3500, 2950, 1490, 1280, 1225, 1050, 810cm⁻¹

¹H NMR(CDCl₃) δ 0.85(t, J=7.2Hz, 3H), 1.18~1.48(m, 6H), 1.90~2.06(m, 2H), 2.48(d, J=2.2Hz, 1H), 2.57(dd, J=14.9 and 8.4Hz, 1H), 2.64(dd, J=14.9 and 2.2Hz, 1H), 2.79(dd, J=14.2, 8.5, and 4.4Hz, 1H), 2.84~2.93(m, 3H), 3.63~3.70(m, 1H), 3.80(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.81(dd, J=8.8 and 3.0Hz, 1H), 6.88(d, J=8.8Hz, 1H), 7.55(d, J=3.0Hz, 1H)

MS m/z 356(M⁺, 30), 255(31), 163(48), 85(100)

元素分析: C₁₈H₂₈S₂O₃として

計算値: C, 60.64%; H, 7.92%; S, 17.99%

実測値: C, 60.72%; H, 8.04%; S, 17.84%

【0073】(1-c) 1-(2,5-ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシヘプタンの合成

上記(1-b)で得た2-(2,5-ジメトキシフェニル)-2-(2-ヒドロキシヘキシル)-1,3-ジチアン1.5g(4.21ミリモル)のエタノール20ml溶液に、ラネーニッケル(W-4)エタノール懸濁液

45 mlを加え、1.5時間加熱還流した。反応液をセライト濾過した後、濾液を濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(Kieselgel 60, トルエン/エチルエーテル=10/1)を用いて精製して、1-(2,5-ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシヘプタン0.66 g (収率:62%)を得た。

【0074】無色油状物質

Rf値:0.2 (ヘキサン/酢酸エチル=5/1)
IR (neat) 3500, 2950, 1500, 1225, 1050 cm⁻¹ ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.89 (t, J=7.3 Hz, 3H), 1.24~1.49 (m, 6H), 1.63~1.77 (m, 2H), 2.06 (d, J=3.6 Hz, 1H), 2.67 (ddd, J=13.6, 7.9, and 5.6 Hz, 1H), 2.76 (dt, J=13.6 and 8.2 Hz, 1H), 3.47~3.55 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 6.70 (dd, J=8.8 and 3.0 Hz, 1H), 6.74 (d, J=3.0 Hz, 1H), 6.78 (d, J=8.8 Hz, 1H)

MS m/z 252 (M⁺, 71), 177 (36), 152 (100), 151 (87), 121 (55), 41 (31)

高分解能MS (M⁺): C₁₅H₂₄O₃として

計算値: 252.1723

実測値: 252.1700

【0075】(1-d) 1-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシヘプタンの合成

上記(1-c)で得た1-(2,5-ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシヘプタン0.59 g (2.34ミリモル)のジクロロメタン10 ml溶液に、0℃でジメチルスルフィド1.72 ml (23.4ミリモル)と塩化アルミニウム1.6 g (11.7ミリモル)を加え、室温で5時間攪拌した。反応液を減圧濃縮した後、酢酸エチル30 mlを加え、1 M塩酸50 mlに注ぎ、有機層を分離した後、反応生成物を酢酸エチル20 mlで3回抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー(Kieselgel 60, トルエン/エチルエーテル=2/1)を用いて精製して、1-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシヘプタン0.45 g (収率:86%)を得た。

【0076】褐色粉末

融点: 97℃

IR (KBr) 3400, 2940, 1500, 1450, 1380, 1260, 12160, 1200, 1040, 810 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.88 (t, J=7.2 Hz, 3H), 1.20~1.40 (m, 4H), 1.45 (quintet, J=7.1 Hz, 2

H), 1.66~1.80 (m, 2H), 1.80 (bs, 1H), 2.59 (dt, J=14.0 and 4.7 Hz, 1H), 2.85 (ddd, J=14.0, 10.4, and 6.4 Hz, 1H), 3.47~3.57 (m, 1H), 4.49 (s, 1H), 6.58 (dd, J=7.1 and 1.9 Hz, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.72 (bs, 1H), 6.73 (dd, J=7.1 and 1.9 Hz, 1H)

MS m/z 224 (M⁺, 13), 206 (21), 123 (100)

高分解能MS (M⁺): C₁₃H₂₀O₃として

計算値: 224.1411

実測値: 224.1433

【0077】(1-e) 2-ブチル-6-ヒドロキシクロマンの合成

上記(1-d)で得た1-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシヘプタン0.40 g (1.8ミリモル)のトルエン10 ml溶液に、p-トルエンスルホン酸100 mg (0.54ミリモル)を加え、5時間加熱還流した。反応液を1 M塩酸50 mlに注ぎ、反応生成物を酢酸エチル30 mlで3回抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー(Kieselgel 60, ヘキサン/酢酸エチル=5/1)を用いて精製して、2-ブチル-6-ヒドロキシクロマン350 mg (収率:95%)を得た。

【0078】無色針状晶

融点: 57℃

IR (KBr) 3400, 3000, 2940, 1510, 1462, 1230, 1060, 822 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.93 (t, J=7 Hz, 3H), 1.32~1.77 (m, 7H), 1.96 (dddd, J=13.5, 6.2, 3.2, and 2.2 Hz, 1H), 2.68 (ddd, J=16.6, 5.8, and 3.4 Hz, 1H), 2.80 (ddd, J=16.6, 11.2, and 6.2 Hz, 1H), 3.90 (dddd, J=9.8, 7.4, 5.6, and 2.1 Hz, 1H), 4.33 (bs, 1H), 6.52 (d, J=3.0 Hz, 1H), 6.57 (dd, J=8.6 and 3.0 Hz, 1H), 6.67 (d, J=8.6 Hz, 1H)

MS m/z 206 (M⁺, 42), 123 (100)

元素分析: C₁₃H₁₈O₂として

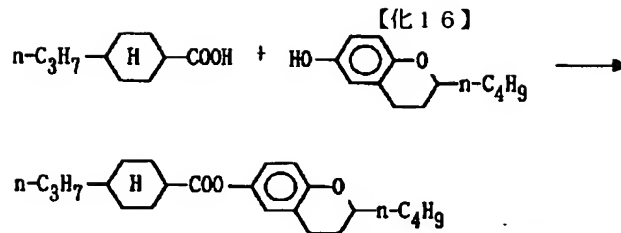
計算値: C, 75.69%; H, 8.80%

実測値: C, 75.43%; H, 8.81%

【0079】(実施例2) 液晶化合物の合成 (1)

2-ブチル-6-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)カルボニルオキシクロマン (No. 1の化合物)の合成

【0080】



【0081】トランス-4-プロピルシクロヘキサンカルボン酸250mg (1.46ミリモル) のジクロロメタン2ml 溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 330mg (1.6ミリモル) を加え、10分間攪拌した後、実施例1で得た2-ブチル-6-ヒドロキシクロマン300mg (1.46ミリモル) とN,N-ジメチルアミノピリジン (DMA P) 30mg を加えて室温で1晩攪拌した。反応液を減圧濃縮した後、エーテル50ml を加えてセライト濾過した。濾液を減圧濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー (Kieselgel 60, ヘキサン/酢酸エチル=10/1, 20/1) を用いて精製して、2-ブチル-6-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) カルボニルオキシクロマン446mg (収率: 85%) を得た。

【0082】無色針状晶

相転移温度: 39℃ (Cr→N)、57.5℃ (N→I)

IR (KBr) 2950, 1758 (CO), 1218, 1150 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.89 (t, J=7.3Hz, 3H), 0.93 (t, J=7.3Hz, 3H), 1.16~1.78 (m, 14H), 1.85 (dd, J=13.8 and 3.3Hz, 2H), 1.97 (dtd, J=13.5, 6.0, and 3.3Hz, 1H), 2.10 (dd, J=13.8 and 3.3Hz, 2H), 2.43 (tt, J=12.0 and 3.5Hz, 1H), 2.71 (ddd, J=16.7, 5.6, and 3.5Hz, 1H), 2.82 (ddd, J=16.7, 11.1, and 6.0Hz, 1H), 3.95 (dddd, J=9.9, 7.6, 5.6, and 2.3Hz, 1H), 6.72~6.78 (m, 3H)

MS m/z 358 (M⁺, 2), 206 (100), 123 (21)元素分析: C₂₃H₃₄O₃ として

計算値: C, 77.05%; H, 9.56%

実測値: C, 76.97%; H, 9.57%

【0083】(実施例3) 液晶化合物の合成(2)
2-ヘキシル-6-[4-(4-オクチルオキシフェニル)ベンゾイルオキシ]クロマン (No. 2の化合物) の合成

実施例2において、トランス-4-プロピルシクロヘキサンカルボン酸に代えて、4-(4-オクチルオキシフ

エニル)安息香酸を用い、2-ブチル-6-ヒドロキシクロマンに代えて、2-ヘキシル-6-ヒドロキシクロマン (この化合物は実施例1において、1,2-エポキシヘキサンに代えて1,2-エポキシオクタンを用いた以外は実施例1と同様にして合成した。)を用いた以外は実施例2と同様にして、2-ヘキシル-6-[4-(4-オクチルオキシフェニル)ベンゾイルオキシ]クロマンを得た。この化合物の相転移温度は第1表に示した。

【0084】(実施例4) 液晶化合物の合成(3)

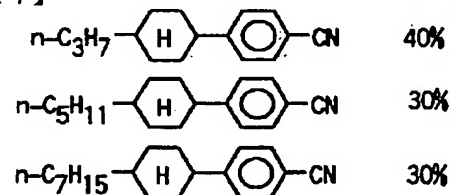
実施例2と同様にして、2-ヘキシル-6-(4-オクチルオキシベンゾイルオキシ)クロマン (No. 3の化合物) 及び2-ヘキシル-6-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)クロマン (No. 4の化合物) を得た。各化合物の相転移温度は第1表に示した。

【0085】(実施例5) 液晶組成物の調製(1) -
ネマチック液晶組成物の調製

以下の組成からなる母体液晶 (A)

【0086】

【化17】



【0087】(上記中、シクロヘキサン環はトランス配置を表わし、「%」は「重量%」を表わす。)を調製したところ、50.5℃以下でネマチック (N) 相を示した。その20℃における物性値及びこれを用いて作製したTNセルのしきい値電圧 (V_{th}) は以下の通りであった。

【0088】

誘電率異方性 (Δε)	12.0
屈折率異方性 (Δn)	0.117
しきい値電圧 (V _{th})	1.50V

【0089】この母体液晶 (A) 75重量%及び実施例2の (No. 1) の化合物25重量%からなる液晶組成物 (M-1) を調製した。この (M-1) のN相の上限温度 (T_{N-I}) 及びその物性値は以下の通りであった。

【0090】

N相の上限温度 (T _{N-I})	49.0℃
-----------------------------	-------

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) 9.7
 屈折率異方性 (Δn) 0.099
 しきい値電圧 (V_{th}) 1.38V

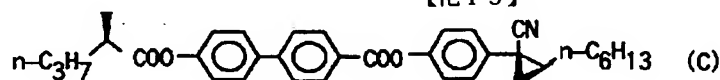
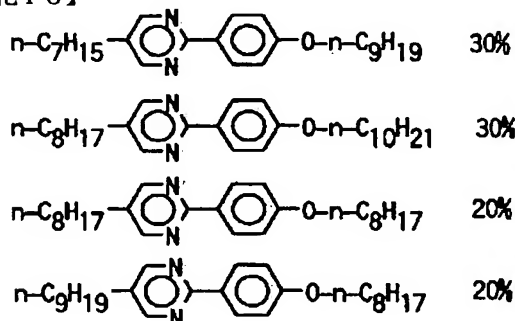
【0091】このようにネマチック相の上限温度がほとんど低下していないにもかかわらず、しきい値電圧は1.38Vと母体液晶(A)に比べて約20%も低下している。誘電率異方性($\Delta \epsilon$)は逆に小さくなっている。前記の式(1)から考えて、(No. 1)の化合物の弾性定数(K)はかなり小さいと考えられる。また、この組成物(M-1)を低温で長時間放置したが、析出等は全く観察されなかった。従って、(No. 1)の化合物は従来の液晶化合物との相溶性にも優れている。

【0092】(実施例6) 液晶組成物の調製(2) - SC母体液晶の調製

以下の組成からなるSC相を示す母体液晶(B)

【0093】

【化18】



【0101】のキラルドーパント5重量%からなるSC*液晶組成物(M-5)を調製した。この相転移温度は以下の通りであった。

(M-5): 57.5°C (SC*-SA)、71.5°C (SA-N*)、76.5°C (N*-I)

【0102】このSC*液晶組成物(M-5)を等方性液体(1)相まで加熱し、これを厚さ約2μmの2枚の透明電極板(ポリイミドコーティングラビングによる配向処理を施してある)からなるガラスセルに充填して、表示用素子を作製した。これを室温まで徐冷したところ、均一に配向したSC*相のセルが得られた。このセルに電界強度10V_{p-p}/μm、50Hzの矩形波を印加して、電気光学的応答を測定したところ、25°Cで74μ秒という高速応答が確認できた。このときのチルト角は23°であり、コントラストは非常に良好であった。

【0103】(実施例8) 実施例7と同様にして、SC母体液晶(M-3)、(M-4)各95重量%及び式

【0094】を調製した。この組成物の相転移温度は以下の通りであった。

母体液晶(B): 12.5°C (Cr→SC)、55.5°C (SC-SA)、64.5°C (SA-N)、70°C (N-I)

【0095】このSC母体液晶(B)90重量%及び(No. 2)の化合物10重量%からなるSC母体液晶(M-2)を調製した。このSC母体液晶の相転移温度は以下の通りであった。

【0096】(M-2): 60.5°C (SC-SA)、67°C (SA-N)、79.5°C (N-I)

【0097】このように、母体液晶(B)に比べてSC相の上限温度が上昇し、またN相の温度範囲も大きく拡大していることが明らかである。また、母体液晶(B)90重量%及び(No. 3)の化合物10重量%からなるSC液晶組成物(M-3)を調製し、また、母体液晶(B)90重量%及び(No. 4)の化合物10重量%からなるSC液晶組成物(M-4)を各々調製した。これらの組成物の相転移温度は以下の通りであった。

【0098】(M-3): 53°C (SC-SA)、55.5°C (SA-N)、65.5°C (N-I)

(M-4): 46°C (SC-SA)、58°C (SA-N)、66°C (N-I)

【0099】(実施例7) 液晶組成物の調製(3) - 強誘電性液晶組成物の調製

実施例6で得られたSC母体液晶(M-2)95重量%及びシアノシクロプロパン骨格を有する式(C)

【0100】

【化19】

(C)のキラルドーパント5重量%からなるSC*液晶組成物(M-7)、(M-8)を各々調製した。これらの相転移温度及び同様に作製した表示用素子の電気光学的応答は以下の通りであった。

【0104】(M-7): 51.5°C (SC*-SA)、62°C (SA-N*)、67°C (N*-I)

電気光学的応答 68μ秒

コントラスト 非常に良好

(M-8): 46°C (SC*-SA)、62°C (SA-N*)、66.5°C (N*-I)

電気光学的応答 40μ秒

コントラスト 非常に良好

【0105】(比較例) 母体液晶(B)95重量%及び式(C)のキラルドーパント5重量%からなるSC*液晶組成物(M-6)を調製したところ、相転移温度は以下の通りであった。

【0106】(M-6): 56°C (SC*-SA)、65.5°C (SA-N*)、67.5°C (N*-I)

このように N' 相の温度範囲が非常に狭いため、配向性は (M-5) より劣り、コントラストも低下した。

【0107】

【発明の効果】本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は、実施例に示したように工業的にも容易に製造でき、熱、光、水等に対し、化学的に安定であり、現在汎用されているネマチック液晶との相溶性にも優れている。しかも、母体液晶に少量添加することにより、ネマチック相の温度範囲を狭くすることなく、しきい値電圧

(V_{th}) を効果的に低下させることができる。また、本発明の一般式 (I) の化合物は強誘電性液晶の SC 母体液晶の構成成分としても有用であり、添加によって組成物の SC 相の温度範囲を拡大することができ、更に粘性を低下させることもできるので、応答性を改善することも可能である。

【0108】従って、本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は、表示用光スイッチング素子の構成材料として非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 檜山 爲次郎
神奈川県相模原市上鶴間 4-29-3-101

(72)発明者 楠本 哲生
神奈川県相模原市南台 1-9-2-102

(72)発明者 佐藤 健一
神奈川県相模原市上溝 35-11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.